

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nlegungsschrift
⑪ DE 37 19480 A1

⑥① Int. Cl. 4:
D21 H 3/28
D 21 H 3/12

②① Aktenzeichen: P 37 19 480.1
②② Anmeldetag: 11. 6. 87
④③ Offenlegungstag: 18. 2. 88



DE 37 19480 A1

③⑩ Innere Priorität: ③② ③③ ③①

05.08.86 DE 36 26 502.0

⑦① Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:

Degen, Hans-Jürgen, Dr., 6143 Lorsch, DE; Pfohl,
Sigberg, Dr., 6720 Speyer, DE; Stange, Andreas, Dr.,
6800 Mannheim, DE

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton mit hoher Trockenfestigkeit

Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton mit hoher Trockenfestigkeit durch Zugabe einer Mischung, die durch Erhitzen von nativer Kartoffelstärke mit Polyethylenimin in wäßrigem Medium auf Temperaturen oberhalb der Verkleisterungstemperatur der Stärke erhältlich ist, zum Papierstoff und Entwässern des Papierstoffs unter Blattbildung.

DE 37 19480 A1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton mit hoher Trockenfestigkeit durch Zugabe eines Trockenverfestigungsmittels zum Papierstoff und Entwässern des Papierstoffs unter Blattbildung, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Trockenverfestigungsmittel eine Mischung einsetzt, die durch Erhitzen von nativer Kartoffelstärke mit Polyethylenimin in wäßrigem Medium auf Temperaturen oberhalb der Verkleisterungstemperatur der Stärke erhältlich ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Trockenverfestigungsmittel eine Mischung einsetzt, die **dadurch erhältlich ist**, daß man auf 100 Gew.-Teile einer nativen Kartoffelstärke 1 bis 20 Gew.-Teile Polyethylenimin einwirken läßt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß man ein Polyethylenimin einsetzt, das in 50gew.-%iger wäßriger Lösung eine Viskosität von 10 000 bis 33 000 mPas (gemessen bei 20°C im Brookfield-Viskosimeter bei 20 UpM) hat.

Beschreibung

Bei der Herstellung von Papier verwendet man beispielsweise wäßrige Lösungen von hochmolekularen Polyethylenimininen als Zusatz zum Papierstoff, um das Kreislaufwasser der Papiermaschinen von störenden anionischen Substanzen zu reinigen und gleichzeitig die Entwässerung des Papierstoffs auf dem Sieb zu beschleunigen und die Retention von Faser- und Füllstoffen zu erhöhen. Außer den genannten Effekten führt ein Zusatz von 0,1 bis 2 Gew.-% Polyethylenimin, bezogen auf trockenen Faserstoff, zu einer Erhöhung der Naßfestigkeit des Papiers.

Aus der DE-OS 28 21 830 ist ein Verfahren zur Oberflächenleimung von Papier bekannt, bei der man eine Leimungsmittelpräparation einsetzt, die aus einer Mischung eines anionischen synthetischen Leimungsmittels und einer modifizierten Stärke besteht, die durch Erhitzen von Stärke mit wasserlöslichen kationischen Polymerisaten oder Kondensaten in Gegenwart von Wasser auf Temperaturen oberhalb der Verkleisterungstemperatur der Stärke erhältlich ist.

Aus der US-PS 34 67 608 ist ein Verfahren zur Herstellung einer kationischen Stärke bekannt, bei dem man eine Aufschlammung von Stärke in Wasser zusammen mit einem Polyalkylenimin oder Polyalkylenpolyamin mit einem Molekulargewicht von mindestens 50 000 etwa 0,5 bis 5 Stunden auf eine Temperatur von etwa 70 bis 110°C erhitzt. Die Mischung enthält 0,5 bis 40 Gew.-% Polyalkylenimin oder Polyalkylenpolyamin und 99,5 bis 60 Gew.-% Stärke. Gemäß Beispiel 1 wird ein Polyethylenimin mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 200 000 in verdünnter wäßriger Lösung mit Kartoffelstärke 2 Stunden auf eine Temperatur von 90°C erhitzt. Die modifizierte Kartoffelstärke kann in einer Mischung aus Methanol und Diethylether ausgefällt werden. Die in der US-PS 34 67 608 beschriebenen Reaktionsprodukte aus Stärke und Polyethylenimin bzw. Polyalkylenpolyaminen werden als Flockungsmittel verwendet.

Um die Trockenfestigkeit von Papier zu erhöhen, ist es außerdem bekannt, native Stärken, die durch Erhitzen in Wasser in eine wasserlösliche Form überführt werden, als Massezusatz bei der Herstellung von Papier zu verwenden. Die Retention der in Wasser gelösten Stärke an die Papierfasern im Papierstoff ist sehr gering.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, gegenüber den bekannten Verfahren eine Verbesserung der Trockenfestigkeit von Papier bei Einsatz von Stärke zu erzielen. Insbesondere soll die Substantivität der Stärke beim Aufziehen auf die Fasern im Papierstoff erhöht werden.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton mit hoher Trockenfestigkeit durch Zugabe eines Trockenverfestigungsmittels zum Papierstoff und Entwässern des Papierstoffs unter Blattbildung, wenn man als Trockenverfestigungsmittel eine Mischung einsetzt, die durch Erhitzen von nativer Kartoffelstärke mit Polyethylenimin in wäßrigem Medium auf Temperaturen oberhalb der Verkleisterungstemperatur der Stärke erhältlich ist.

Die erfindungsgemäß als Trockenverfestigungsmittel zu verwendenden Mischungen weisen eine gute Retention gegenüber Papierfasern auf. Ihre Wirksamkeit als Trockenverfestigungsmittel wird von Störsubstanzen in Wasserkreisläufen von Papiermaschinen nur geringfügig beeinträchtigt. Die Wirksamkeit der erfindungsgemäß einzusetzenden Mischungen ist besonders im pH-Bereich von 3 bis 10 gegeben.

Die als Trockenverfestigungsmittel einzusetzenden Mischungen sind bekannt, vgl. US-PS 34 67 608 und DE-OS 28 21 830. Während gemäß dem bekannten Stand der Technik sämtliche Stärken mit Polyethylenimin umgesetzt werden können, wobei die Reaktionsprodukte entweder als Flockungsmittel oder zur Verbesserung der Oberflächenleimung von Papier eingesetzt werden, kommt für die Herstellung der erfindungsgemäß einzusetzenden Trockenverfestigungsmittel für Papier lediglich native Kartoffelstärke in Betracht. Wie bei den bekannten Verfahren üblich, wird die native Kartoffelstärke in wäßriger Anschlammung mit Polyethylenimin auf Temperaturen von 70 bis 110°C erwärmt, um die native Kartoffelstärke in eine wasserlösliche Form zu überführen. Das Erhitzen der wäßrigen Stärkeaufschlammung kann bereits in Gegenwart von Polyethylenimin vorgenommen werden. Man kann jedoch auch so verfahren, daß man eine wäßrige Anschlammung von nativer Kartoffelstärke zunächst auf eine Temperatur in dem Bereich von 70 bis 110°C erwärmt und dabei in Lösung bringt und danach innerhalb dieses Temperaturbereiches mit einer wäßrigen Lösung von Polyethylenimin versetzt. Man kann jedoch auch eine durch Erhitzen in wäßrigem Medium löslich gemachte Kartoffelstärke in dem Temperaturbereich von 15 bis 70°C mit Polyethylenimin umsetzen. Das Löslichmachen der Stärke beansprucht in Abhängigkeit von der Temperatur etwa 3 Minuten bis 5 Stunden, vorzugsweise 5 bis 30 Minuten. Wesentlich ist, daß man die noch nicht aufgeschlossene native Kartoffelstärke in Gegenwart von Wasser mit Polyethylenimin auf Temperaturen oberhalb der Verkleisterungstemperatur der nativen Kartoffelstärke erhitzt. Die Verkleisterungstemperatur ist diejenige Temperatur, bei der die Doppelbrechung der Stärkekörner verlo-

rengt, vgl. Ullmanns Encyclopädie der Techn. Chemie, Urban und Schwarzenberg, München-Berlin, 1965, 16. Band, Seite 322. Für die Modifizierung einer bereits aufgeschlossenen nativen Kartoffelstärke ist es dagegen ausreichend, wenn man sie mit dem hochmolekularen Polyethylenimin auf Temperaturen im Bereich von 15 bis 70°C zur Reaktion bringt. Bei tieferen Temperaturen sind längere Kontaktzeiten erforderlich. Die Umsetzung kann jedoch auch die bei Temperaturen bis zu 100°C vorgenommen werden, wobei dann kürzere Kontaktzeiten gehalten werden. Sie verläuft jedoch in allen Fällen in Abwesenheit von Oxidationsmitteln und/oder Polymerisationsinitiatoren sowie Alkali, das sonst üblicherweise zum Aufschluß von Stärke verwendet wird.

Polyethylenimine, die zur Modifizierung der nativen Kartoffelstärke einsetzbar sind, sind bekannt. Vorzugsweise verwendet man hochmolekulare Polyethylenimine, die in 50gew.-%iger wäßriger Lösung eine Viskosität von 10 000 bis 33 000, vorzugsweise 20 000 bis 31 000 mPas (gemessen bei 20°C im Brookfield-Viskosimeter bei 20 UpM) haben.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß als Trockenverfestigungsmittel zu verwendenden Mischungen verwendet man vorzugsweise auf 100 Gew.-Teile einer nativen Kartoffelstärke 1 bis 20, insbesondere 8 bis 12 Gew.-Teile eines hochmolekularen Polyethylenimins.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß als Trockenverfestigungsmittel zu verwendenden Mischungen geht man von wäßrigen Anschlammungen nativer Kartoffelstärke aus, die pro 100 Gew.-Teile Wasser 0,1 bis 10 Gew.-Teile nativer Kartoffelstärke enthalten. Mit anderen Stärkesorten werden die Vorteile der Erfindung nicht erreicht. Die erfindungsgemäß als Trockenverfestigungsmittel zu verwendende Mischung wird dem Papierstoff in einer Menge von 0,5 bis 3,5, vorzugsweise 1,2 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, zugesetzt. Der pH-Wert der Mischung beträgt 9 bis 11, vorzugsweise 9,5 bis 10,5. Die Lösung des Trockenverfestigungsmittels in Wasser hat bei einer Feststoffkonzentration von 2,2 Gew.-% eine Viskosität von 20 bis 500, vorzugsweise 50 bis 200 mPas, gemessen in einem Brookfield-Viskosimeter bei 20 UpM und einer Temperatur von 20°C.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Trockenverfestigungsmittel können bei der Herstellung von allen bekannten Papier-, Karton- und Pappenqualitäten verwendet werden, z. B. Schreib-, Druck- und Verpackungspapieren. Die Papiere können aus einer Vielzahl verschiedenartiger Fasermaterialien hergestellt werden, beispielsweise aus Sulfat- oder Sulfat-Zellstoff in gebleichtem oder ungebleichtem Zustand, Holzschliff, Altpapier, thermomechanischem Stoff (TMP) und chemothermomechanischem Stoff (CTMP) oder Altpapier. Der pH-Wert der Stoffsuspension liegt zwischen 4,0 und 10, vorzugsweise zwischen 4,3 und 8. Die Trockenverfestigungsmittel können sowohl bei der Herstellung von Rohpapier, für Papiere mit geringem Flächengewicht (LWC-Papieren) sowie für Karton verwendet werden. Das Flächengewicht der Papiere beträgt zwischen 30 und 200, vorzugsweise 35 und 150 g/m², während es bei Karton bis zu 600 g/m² betragen kann. Die erfindungsgemäß hergestellten Papierprodukte haben gegenüber den unbehandelten eine merklich verbesserte Festigkeit, die z. B. anhand der Reißlänge, des Berstdrucks, des CMT-Werts und des Weiterreißwiderstands quantitativ erfaßt werden kann.

Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile, die Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht.

Die Blätter wurden in einem Rapid-Köthen-Laborblattbildner hergestellt. Die Trockenreißlänge wurde gemäß DIN 53 112, Blatt 1, der Trockenberstdruck nach Mullen, DIN 53 141, der CMT-Wert nach DIN 53 143 und der Weiterreißwiderstand nach Brecht-Imset gemäß DIN 53 115 bestimmt.

Die Prüfung erfolgte jeweils nach Klimatisierung der Blätter von 24 Stunden bei einer Temperatur von 23°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50%.

Der K-Wert der Polymerisate wurde nach H. Fikentscher, Cellulose Chemie, 13, 58 bis 64 und 71 bis 74 (1932) bei einer Temperatur von 20°C in 5%igen wäßrigen Kochsalzlösungen bei einer Temperatur von 20°C und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-% bestimmt; dabei bedeutet $K = k \cdot 10^3$.

Folgende Einsatzstoffe wurden verwendet:

Polymer 1:

Hochmolekulares Polyethylenimin mit einer Viskosität der 50%igen wäßrigen Lösung von 28 000 mPas

Polymer 2:

Copolymerisat aus 70% Acrylamid und 30% Dimethylaminoethylacrylat-methochlorid mit einem K-Wert von 205

Verfestiger 1:

Eine 3%ige Aufschlammung von nativer Kartoffelstärke (Verkleisterungstemperatur 90°C) in Wasser wird mit einer 50%igen wäßrigen Lösung von Polymer 1 versetzt, so daß die resultierende Mischung 10% Polymer, bezogen auf eingesetzte native Kartoffelstärke, enthält. Die Mischung wird dann 15 Minuten unter Rühren auf eine Temperatur in dem Bereich von 90 bis 95°C erwärmt und nach dem Abkühlen auf eine Temperatur in dem Bereich von 10 bis 40°C gemäß Erfindung als Trockenverfestigungsmittel für Papier verwendet, indem man sie einer Stoffsuspension vor der Blattbildung zugibt.

Verfestiger 2:

Eine 3%ige Anschlammung von nativer Kartoffelstärke in Wasser wird 15 Minuten unter Rühren auf eine Temperatur von 90 bis 95°C erhitzt. Die Verkleisterungstemperatur der nativen Kartoffelstärke beträgt 90°C. Die so erhaltene klare Lösung wird auf eine Temperatur von 70°C abgekühlt und mit einer solchen Menge an Polymer 1 versetzt, daß die resultierende Mischung, bezogen auf die eingesetzte native Kartoffelstärke, 10% Polymer enthält. Die Mischung wird 15 Minuten bei einer Temperatur von 70°C gehalten und danach abgekühlt. Nach dem Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb 40°C wird sie gemäß Erfindung als Trockenverfestigungs-

mittel bei der Herstellung von Papier verwendet. Sie wird der Stoffsuspension vor der Blattbildung zugesetzt.

Verfestiger 3 (Vergleich):

Eine 3%ige Anschlammung von nativer Kartoffelstärke in Wasser wird so mit dem Polymer 2 versetzt, daß die resultierende Mischung 10% Polymer, bezogen auf die eingesetzte native Kartoffelstärke enthält. Die Mischung wird dann 15 Minuten unter Rühren auf eine Temperatur in dem Bereich von 90 bis 95°C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb 40°C wird sie als Zusatz zur Stoffsuspension verwendet.

Verfestiger 4 (Vergleich):

Eine 3%ige Anschlammung von nativer Kartoffelstärke in Wasser wird auf 15 Minuten auf eine Temperatur von 90 bis 95°C erhitzt. Danach kühlt man die Lösung auf 70°C ab und gibt das Polymer 2 in einer solchen Menge zu, daß die dabei resultierende Mischung 10% Polymer 2, bezogen auf die eingesetzte native Kartoffelstärke enthält. Die Mischung wird noch 15 Minuten bei einer Temperatur von 70°C erwärmt. Nach dem Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb von 40°C kann die Mischung bei der Herstellung von Papier verwendet werden.

Beispiel 1

In einem Rapid-Köthen-Blattbildner werden Blätter vom Flächengewicht 120 g/m² hergestellt. Der Papierstoff besteht aus 80% gemischtem Altpapier und 20% gebleichtem Buchensulfizellstoff, der auf 49° SR (Schopper-Riegler) gemahlen ist und zu dem Verfestiger 1 in einer Menge zugesetzt ist, daß der Feststoffgehalt an Verfestiger 1, bezogen auf trockenen Papierstoff, 2,2% beträgt. Der pH-Wert der Stoffsuspension beträgt 7,7. Um den Einfluß des Verfestigers 1 auf die Eigenschaften des so hergestellten Papiers zu bestimmen, wurden die in Tabelle 1 angegebenen Eigenschaften gemessen.

Beispiel 2

In einem Rapid-Köthen-Blattbildner wird ein Papierstoff entwässert, der aus 80% gemischtem Altpapier und 20% gebleichtem Buchensulfizellstoff, der auf 49° SR gemahlen ist und, bezogen auf trockenen Papierstoff, 2,2% Verfestiger 2 enthält, der pH-Wert der Stoffsuspension beträgt 7,7. Die Blätter haben ein Flächengewicht von 120 g/m². Die bei der Prüfung ermittelten Festigkeitswerte des Papiers sind in Tabelle 1 angegeben.

Vergleichsbeispiel 1

Der in Beispiel 1 beschriebene Papierstoff vom pH-Wert 7,7 wird in einem Rapid-Köthen-Blattbildner ohne jeden weiteren Zusatz entwässert. Die Festigkeitswerte der so erhaltenen Blätter vom Flächengewicht von 120 g/m² sind in Tabelle 1 angegeben.

Vergleichsbeispiel 2

Beispiel 1 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß man anstelle von Verfestiger 1, bezogen auf trockenen Papierstoff, 2% einer wäßrigen Lösung von nativer Kartoffelstärke zusetzt, die durch 15minütiges Erwärmen einer 3%igen wäßrigen Anschlammung von nativer Kartoffelstärke auf 90 bis 95°C erhältlich ist. Die wäßrige Lösung der nativen Kartoffelstärke, die oberhalb der Verkleisterungstemperatur der Stärke erhitzt wurde, hatte zur Zeit der Anwendung eine Temperatur von 23°C.

Vergleichsbeispiel 3

Beispiel 1 wird mit der Abänderung wiederholt, daß man anstelle des Verfestigers 1 den Verfestiger 3 in einer Menge von ebenfalls 2,2%, bezogen auf Papierstoff, einsetzt. Die Festigkeitswerte des so erhaltenen Papiers sind in Tabelle 1 angegeben.

Vergleichsbeispiel 4

Beispiel 1 wird mit der Abänderung wiederholt, daß man anstelle des Verfestigers 1 die gleiche Menge des Verfestigers 4 einsetzt. Man erhält auch hier wiederum Blätter vom Flächengewicht 120 g/m², deren Festigkeitswerte in Tabelle 1 angegeben sind.

Tabelle 1

	CMT-Wert [N]	Trockenberstdruck [kPa]	Trockenreißlänge [m]	Weiterreiß- widerstand [m]/[m]	
Beispiel					
1	165	167	3 186	1 801	
2	167	166	3 227	1 788	10
Vergleichsbeispiel					
1	105	129	2 560	1 428	
2	128	142	2 843	1 610	
3	144	143	2 944	1 562	
4	151	157	3 054	1 577	15

Beispiel 3

Auf einer Versuchspapiermaschine wird Papier eines Flächengewichts von 120 g/m² in einer Breite von 68 cm bei einer Geschwindigkeit der Papiermaschine von 50 m/min hergestellt. Als Papierstoff wird 80% gemischtes Altpapier und 20% gebleichter Buchensulfatzellstoff (Mahlgrad 50° SR) eingesetzt, zu dem Verfestiger 1 in einer solchen Menge dosiert wird, daß die Stoffsuspension, bezogen auf trockenen Papierstoff, 1,65% des Verfestigers 1 enthält. Der pH-Wert Siebwassers beträgt 7,0. Die Festigkeitseigenschaften des Papiers sind in Tabelle 2 angegeben.

Vergleichsbeispiel 5

Beispiel 3 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß der Zusatz des Verfestigers 1 entfällt. Die Festigkeitseigenschaften dieses Papiers sind in Tabelle 2 angegeben.

Vergleichsbeispiel 6

Beispiel 3 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß man anstelle des Verfestigers 1 1,5% einer handelsüblichen kationischen, wasserlöslichen Stärke als Trockenverfestigungsmittel zusetzt. Die Festigkeitswerte des so erhaltenen Papiers sind in Tabelle 2 angegeben.

Vergleichsbeispiel 7

Beispiel 3 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß man anstelle des Verfestigers 1 1,5% einer nativen Kartoffelstärke zusetzt, die durch 15minütiges Erhitzen einer 3%igen wäßrigen Anschlammung von nativer Kartoffelstärke auf 90 bis 95°C und Abkühlen der Lösung erhalten wird. Die Festigkeitswerte des so hergestellten Papiers sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

	CMT-Wert [N]	Trockenberstdruck [kPa]	Trockenreißlänge [m]	
Beispiel				
3	228	175	3 750	50
Vergleichsbeispiel				
5	168	133	3 039	
6	203	149	3 464	
7	180	136	3 238	55

Beispiel 4

Auf einer Versuchspapiermaschine wird bei einer Produktionsgeschwindigkeit der Papiermaschine von 60 m/min ein Papier vom Flächengewicht 50 g/m², das als Rohpapier für LWC-Papier geeignet ist, aus folgendem Stoffmodell hergestellt: 40% gebleichter Holzschliff, 30% gebleichter Nadelholzsulfatzellstoff und 30% gebleichter Birkensulfatzellstoff (Mahlgrad 35° SR). Bezogen auf trockenen Faserstoff werden dann noch 20% Chinaclay und 0,3% einer 7%igen wäßrigen Lösung eines handelsüblichen schwach-kationischen Polyacrylamids mit einem K-Wert von 120 zugesetzt. Außerdem fügt man zum Papierstoff noch 0,5% Alaun und 2,2%, bezogen auf trockenen Papierstoff, des Verfestigers 1. Das ablaufende Siebwasser hat einen pH-Wert von 6,0. Die Festigkeitswerte des so hergestellten Papiers sind in Tabelle 3 angegeben.

Vergleichsbeispiel 8

Beispiel 4 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß man kein Verfestigungsmittel zusetzt. Die Festigkeitswerte des Papiers sind in Tabelle 3 angegeben.

Vergleichsbeispiel 9

Beispiel 4 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß man zum Papierstoff eine wäßrige Lösung von 2% nativer Kartoffelstärke, bezogen auf trockenen Papierstoff, zusetzt. Die wäßrige Lösung der nativen Kartoffelstärke wird dadurch hergestellt, daß man eine 3%ige wäßrige Anschlammung von nativer Kartoffelstärke 15 Minuten auf eine Temperatur von 90 bis 95° C erwärmt und anschließend abkühlen läßt. Die Festigkeitswerte des Papiers sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3

		Trockenberstdruck [N]	Trockenreißlänge [kPa]	Weiterreißwiderstand [m]
15				
20	Beispiel 4	52	3 105	423
	Vergleichsbeispiel 8	39	2 270	338
25	9	46	2 558	397
30				
35				
40				
45				
50				
55				
60				
65				